

[研究简报]

 $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$ 配合物的合成和表征*

杨森根 吴振奕 程大典 詹梦熊 郑兰荪

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

关键词 $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$, 合成, 表征

分类号 O631.71

自从 1985 年 Kroto 等^[1,2]发现富勒烯(球烯)以来,在化学、物理和材料等领域逐渐地形成了富勒烯的研究热潮,现在人们正将较多注意力投向富勒烯的各类衍生物结构与性能之间内在联系规律的研究,以期在开发应用方面取得更大的进展,为此也更加重视对具有特殊组成与结构的富勒烯衍生物的研究.本文首次合成并表征了 $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$ 配合物,推测了其可能的结构.

1 实验部分

1.1 $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$ 的合成 取 21.0 mg C_{70} (含量 99%)溶于 20 mL 甲苯中,冰浴中冷却,加入 12.5 mg OsO_4 ,搅拌下加入 0.11 mL 吡啶.继续搅拌,至棕色絮状物沉淀完全,离心分离,沉淀经多次洗涤,真空干燥,于真空干燥器中保存,产量 29.7 mg,产率 57%.

1.2 仪器 意大利 Carbo Erba-1106 型元素分析仪;日本岛津 UV-240 型分光光度计(CH_2Cl_2 为溶剂);日本岛津 IR-408 型红外分光光度计(KBr 压片).

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理 在合成过程中,若只有含 OsO_4 的甲苯溶液与含 C_{70} 的甲苯溶液混合,则长时间搅拌仍不发生反应,只有在加入吡啶后反应才能进行,产生棕色沉淀.说明可能是先发生吡啶与 OsO_4 的络合,而后 OsO_4 才能与 C_{70} 形成氧桥化合物.其理由是吡啶上的给予体氮原子有未公用的电子对,使其具有较强的推电子作用^[3],造成 OsO_4 上氧原子有更高的电子云密度,致使 C_{70} 笼上的 $\text{C}=\text{C}$ 双键打开,形成 2 个 $\text{C}-\text{O}$ 键.本反应控制 $n(C_{70}) : n(\text{OsO}_4) : n(\text{Py}) = 1 : 3 : 6$,此时有棕色沉淀产生,稍过量的 Py 与 OsO_4 则可使 $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$ 产率有所提高,这与上述的反应机理相吻合.

2.2 产物组成 C_{70} 与 OsO_4 及吡啶反应生成 $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$ 后的 UV-Vis 谱峰变化十分明显,反应前 C_{70} 有多个吸收峰,而反应后只存在 1 个吸收峰(图 1),这说明 C_{70} 通过氧桥与钨的键合是强的共价键,而且在反应后对称性发生了较大的改变.从而使原来的

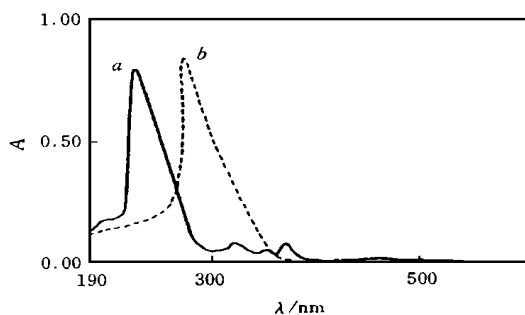


Fig. 1 Electronic spectra for C_{70} and $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$
a. C_{70} ; b. $C_{70}(\text{OsO}_4\text{Py}_2)_3$.

收稿日期: 1997-09-15. 联系人: 詹梦熊. 第一作者: 杨森根, 男, 50岁, 讲师.

* 国家自然科学基金资助课题

一些允许跃迁变为禁阻跃迁,引起某些吸收峰的消失,同时也使反应后的吸收峰位置有较大的移动。

与纯 C_{70} 相比, $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$ 红外光谱发生了较大的变化(见图 2), C_{70} 在 675 cm^{-1}

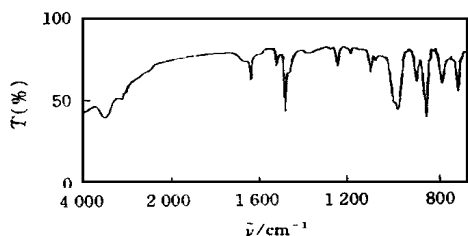


Fig. 2 IR spectra for $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$

$C_{60}(OsO_4Py_2)_2$ 振动吸收峰一致,说明 $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$ 的结构与 $C_{60}(OsO_4Py_2)_2$ 的结构相似,即 $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$ 中的钨通过氧原子桥与 C_{70} 相连。

产物的元素分析结果(%)为: C 56.21, H 1.53, N 3.38, 这与理论值(%) (C 57.80, H 1.45, N 4.05) 基本一致,其中 H含量偏高, C与 N含量偏低,这是由于产物吸水性强,在测定样品时难于完全避免吸收水分,这与其红外光谱中于 3400 cm^{-1} 处有 1个弱的水吸收峰的结果相一致。

2.3 产物结构的推测 据上述分析, $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$ 的结构与 $C_{60}(OsO_4Py_2)_2$ ^[5]相似, C_{70} 与 Os是通过氧桥键合的,其示意图见图 3。在 C_{70} 笼上有 3个不同位置键合着 OsO_4Py_2 基团,因空间位阻等原因,这些基团须尽可能远离。此外,Os与吡啶上氮是以配位键结合的。

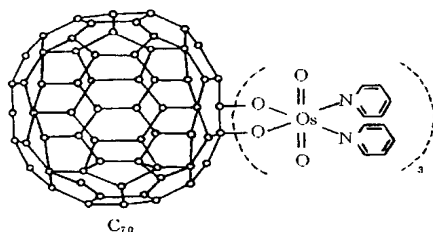


Fig. 3 Diagram for structure of $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$

参 考 文 献

- 1 Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. *et al.*. Nature, 1985, **318** 162
- 2 LIN Yong-Sheng(林永生), WU Zhen-Yi(吴振奕), ZHAN Meng-Xiong(詹梦熊) *et al.*. Chemistry(化学通报), 1996, (9): 5
- 3 HU Zhi-De(胡之德), ZHAO Zheng-Feng(赵正凤). Spectrophotometric Methods(分光光度分析法), Yinchuan Ningxia People Press, 1987 51
- 4 Wallis J. M., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1988, **110** 8 207
- 5 Hawkins J. M., Lewis T. A., Loren S. D. *et al.*. J. Org. Chem., 1990, **55** 6 250

Synthesis and Characterization for $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$ Complex

YANG Sen-Gen, WU Zhen-Yi, CHENG Da-Dian, ZHAN Meng-Xiong*, ZHENG Lan-Sun
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The fullerene complex, $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$, was prepared by the reaction of C_{70} with OsO_4 and Py in methylbenzene at room temperature. The new complex was characterized by elemental analysis, IR and electronic spectra. The complex structure was supposed.

Keywords $C_{70}(OsO_4Py_2)_3$, Synthesis, Characterization (Ed.: M. G.)